

用超滤法研究甜菜糖品中的色素

谢梓湘

(食品科学与工程系)

摘要 本研究用超滤法分离甜菜糖浆与废蜜中高分子量色素,用高压液相色谱仪测定比较糖浆废蜜及其滤液与合成色素峰形,用紫外光谱仪测定色值国际单位,对试验结果进行了讨论。

关键词 色素;超滤;甜菜糖品

0 前 言

色值是成品糖的重要质量指标之一,为了提高这一指标,许多制糖工作者对糖品中色素的性质及制糖工艺中的变化进行了广泛的研究^[1,2]。虽然业已确认,甜菜糖中的色素大部分属于高分子量物质^[1],但是很少有人对其分离、了解分子量范围,以研究色素在工艺过程中的形成,进而降低色值,提高糖品质量。此外,许多年来制糖工艺中的脱色应用的是传统的硫熏法,存在着设备庞大,废气污染环境,成品糖中残留硫成分等缺点。近年来制糖工业引入了离子交换法脱色^[3],但大多数应用在甘蔗原糖精炼、液体糖浆制造中。而超滤与反渗透技术异军突起,发展迅速,已在许多领域得到应用。如食品、乳品、化工、造纸、生物与水处理等,也有人试验用于稀糖汁的浓缩^[4,5],但至今尚无人用超滤法分离甜菜糖品中的色素。本研究试图用此法分离糖浆与废蜜中高分子色素,研究类别、性质。因为糖浆是煮制成品白糖膏的主要原料,而废蜜则可以反映回溶的低级糖中的色素。糖浆与回溶糖中的色素对产品糖色素形成均有较大的影响。此外通过试验可以筛选出合适类型的膜,以作进一步研究。

本试验在丹麦糖业公司研究所(DDS-DT)进行。

1 试验设备、原料与方法

1.1 试验设备

用 DDS-DOW 公司(丹麦 DDS 公司已将反渗透分部即 DDS-Filtration 出让给美国 DOW-Chemical 公司)制造的 M20-LAB 超滤、反渗透设备。其设计特点称之为“板框细通道”(plate-and-frame thin channel),见图 1。由板、框、滤膜及支架等组成超滤装置(7)(8)。

收稿日期: 1991-05-02

操作时,高压活塞泵(11)将已在加热桶(14)中加热至预定温度的物料打入装置,部分物料穿过滤膜经滤液出口细管(9),流入取样桶(10);部分物料经回流管(4)回流至加热桶(14)。高压往复活塞泵用3kw电机驱动。

试验超滤膜为6种GR型,每种2片,0.0696m²。名称与分离分子量的大致范围如下(膜材料为聚砜类):

名称	分离分子量(孔径)
GR40PP	100000
GR51PP	50000
GR60PP	25000
GR61PP	20000
GR81PP	6000
GR91PP	2000

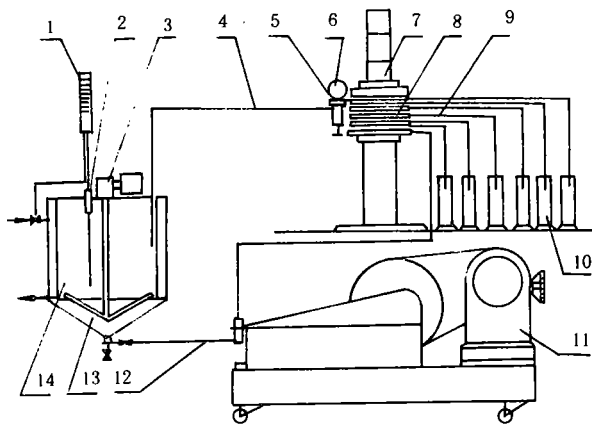


图1 超滤试验示意图

1. 温控器 2. 测温探头 3. 电机及传动 4. 回流管
5. 控压阀 6. 压力表 7. 超滤装置 8. 滤膜及框板
9. 滤液管 10. 集汁筒 11. 高压活塞 12. 进料管
13. 搅拌器 14. 加热桶

1.2 试验原料

1.2.1 糖浆与废蜜 1989/1990 糖期取自丹麦纳克斯考(Nakskov)糖厂。糖浆约73°Bx,糖蜜约75°Bx。

1.2.2 合成色素(Synthetic Colorants)4种 酸性美拉德反应产物(即酸性类黑素,以下标A),碱性美拉德反应产物(即碱性类黑素,标A-ii),碱性葡萄糖和果糖降解产物(标B)及焦糖(标C)。根据文献制成,方法见附录。

1.3 试验方法

将稀释成30°Bx、15kg的糖浆或糖蜜置于加热桶中,用热水分别加热至40℃或约60℃;用蒸汽加热物料30kg至77℃。用自动测控温装置调节热源,保持恒温。起动高压活塞泵,循环约1h后取样并测定流率,之后每隔1—2h取样与测定。试验期间用4mol/L NaOH保持糖浆pH8.5,糖蜜pH7.0。进料压力调节约3bar,泵流量保持约8L/min。

1.4 分析测定

用LC-6A系列高压液相色谱仪(HPLC)测定样本与合成色素。

凝胶色谱柱: BIO-Gel, TSK 20×L,用水为溶剂。

检测器: SPD-6A 紫外光谱检测器,分别用280、265、350、420nm的波长。

SIL-6B 自动样品注射器,样品进入量100μL。

CTO-6A 柱恒温炉,炉温40℃。

SCL-6B 系统控制器,与C-R4A数据处理系统(微机)比较样本与合成色素的峰形,以作定性分析。

为便利测定比较,废蜜及其滤液样本稀释至1.5%Bx,合成色素根据种类稀释100,200,250,400,500,750倍。

用SP8-100紫外光谱仪测定色值国际单位(ICUMSA),以作定量分析。

锤度(°Bx):折光法。

糖度:旋光法。

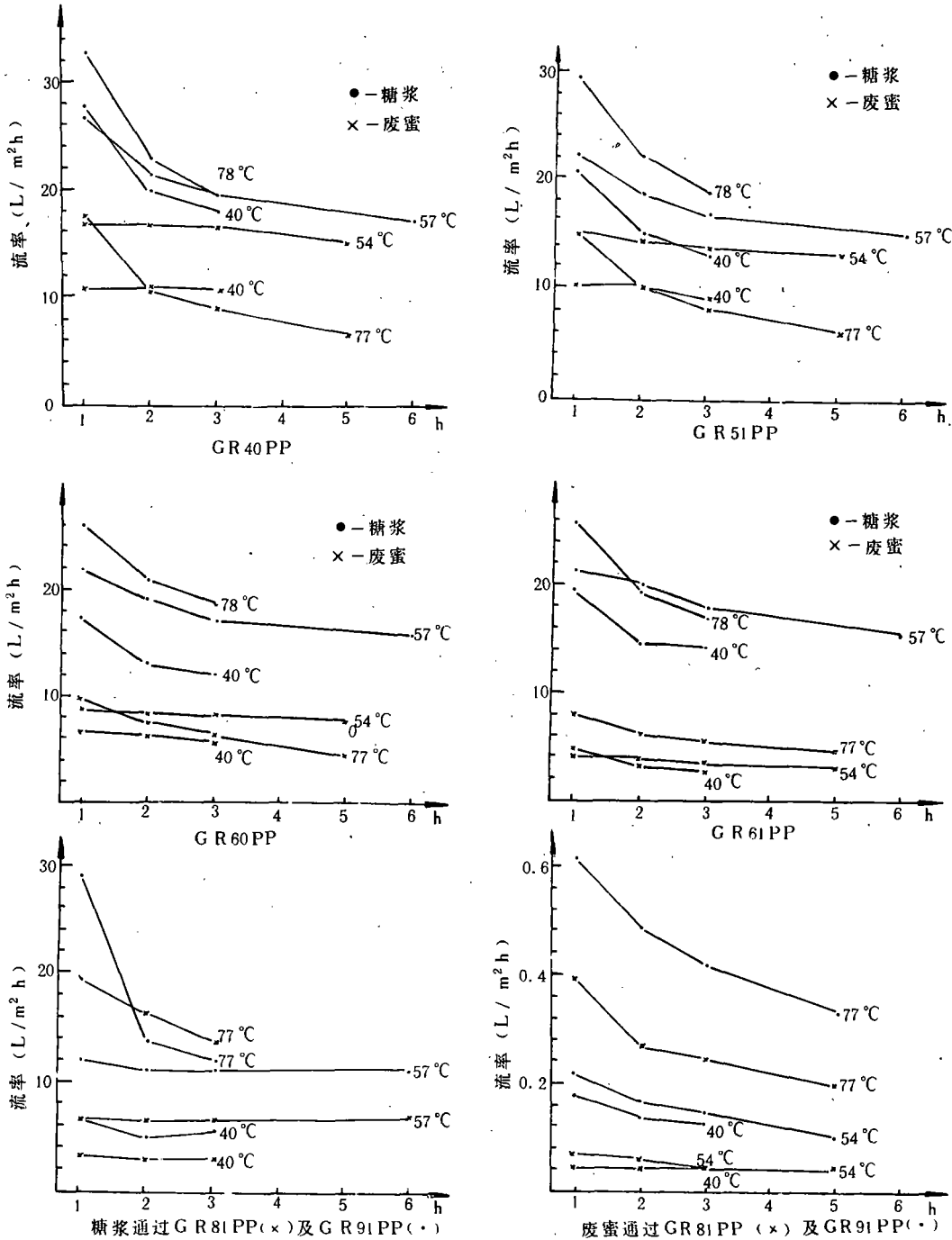


图 2 流率与时间关系

2 结果与讨论

2.1 物料通过滤膜的流率

图 2 显示,除滤膜 GR81PP(分离分子量 6000)外,物料通过滤膜流率随着滤膜孔径(分离分子量)的增加而增加。随着分离时间的延长而减小,随着试验温度的增加而增加,但温度越高,流率随时间下降得也越快。例如在图中可以看到,在 77℃ 操作温度下,通过滤膜的流率最高,但流率与时间的关系曲线更陡,即其下降更快。流率的下降是由于某些胶体物质,例如蛋白质、高分子多糖等在膜表面上的沉积造成的^[6]。

对滤膜 GR81PP,除了 77℃ 操作温度外,流率随时间变化有所不同。虽然通过该滤膜的流率在所有 6 种膜中最小,但其随时间的变化也很小。在 40℃ 与 57℃ 试验温度下,流率曲线几乎与横轴平行。

废蜜通过滤膜的流率比糖浆小得多,这是因为废蜜比糖浆含有更多更复杂的成分。特别是孔径较小的 GR91PP(分离分子量 2000)与 GR81PP(分离分子量 6000),其流率分别低于 0.62L/m²h 与 0.4L/m²h。

2.2 糖浆与废蜜中色素的种类

经高压液相色谱仪在 265,280,350 与 420nm 波长下糖浆与合成色素的测定比较,从图

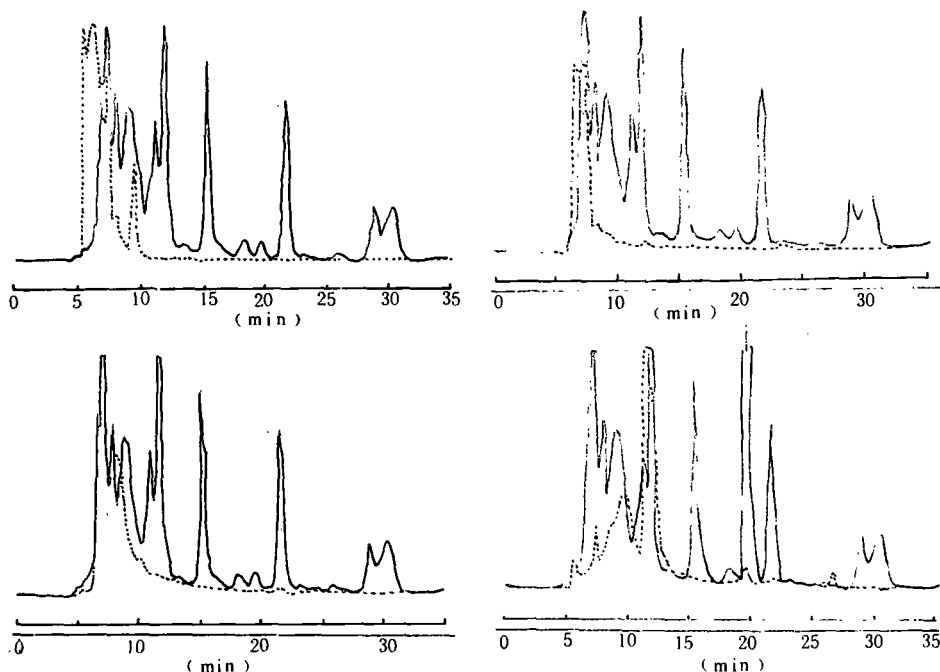


图 3 糖浆与合成色素的测定比较(280nm)

实线:糖浆色素

虚线:合成色素(自上而下):A,A-ii,B,C

3 可知,在 280nm 下,糖浆色素峰与 4 种合成色素 B,即葡萄糖和果糖碱性降解产物色素峰较为吻合,这一结果与某些学者得到的结果不同。他们认为,在碳酸饱和过程中,还原糖将分解成焦糖,而在蒸发与结晶中,这一过程可能会继续进行^[1]。换言之,糖浆色素的形成主要是

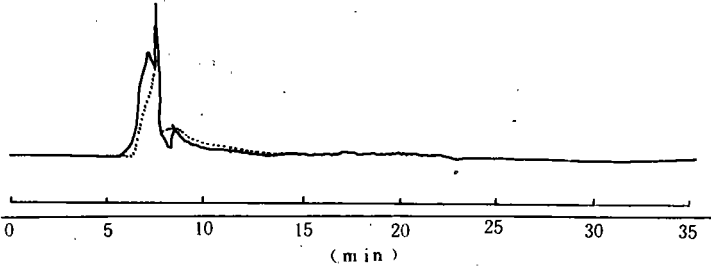


图 4 · 废蜜与合成色素峰形比较(350nm)

实线:废蜜色素 虚线:合成色素 A-ii(上),B(下)

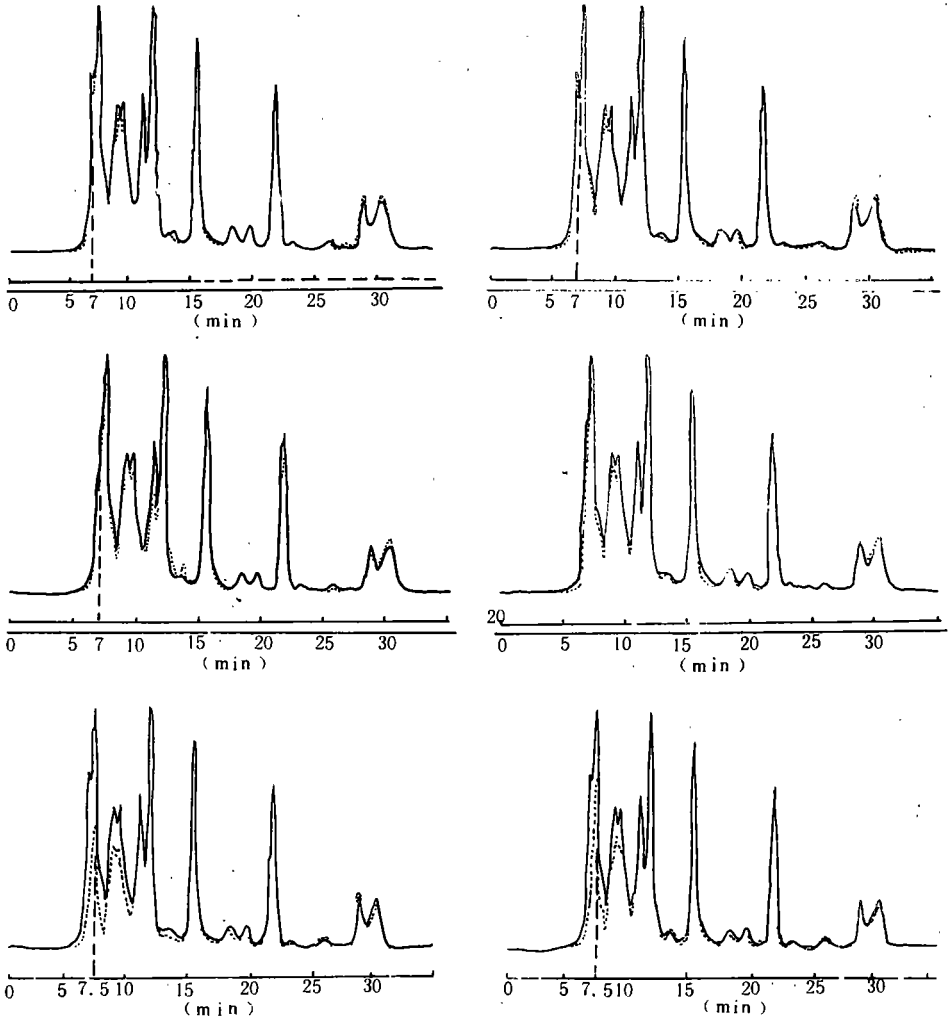


图 5 高压液相色谱仪测定滤液的结果(280nm)

滤液通过滤膜(自上而下):GR40PP,GR51PP,GR60PP,GR61PP,GR81PP,GR91PP

焦糖产物。

从工艺上的糖浆着色角度考虑,这一结果显示,在清净蒸发等过程中应避免长时间高碱度下的糖品处理,以减少糖浆色值。

废蜜由于含有种类繁多的色素,特别是一些复合色素,所以其峰形尚不能与任何单一的合成色素吻合。从图 4 废蜜峰形与合成色素峰比较中可以看到,350nm 波长下其峰形与合成色素 A-ii,即碱性类黑素(·)以及在 280nm 波长下与合成色素 B,即葡萄糖和果糖的碱性降解产物这两种合成色素的峰形较为接近。由于废蜜色素成分的复杂性,不可能就此简单地定性为这两类色素,尚需深入研究与探讨。

2.3 高分子量色素的分离

2.3.1 高压液相色谱仪的测定比较 用高压液相色谱仪在上述的 4 种波长下测定、比较糖浆与糖浆通过 6 种膜的滤液,结果如图 5 所示(280nm 波长下测定)。可以看到,糖浆及其滤液峰形的差异,随着滤液通过滤膜孔径的减小而趋大。后者在约 7、7.5 与 9min 的出峰越来越小。通过 GR81PP 与 GR91PP 的滤液已无糖浆约 7min 的出峰。由于通过 GR81PP 的色素分子量约在 6000 以下,故糖浆在 7min 的峰形可能是 6000 以上分子量的色素。由于本试验分析色素的色谱柱为凝胶柱,高分子量的物质一般比低分子量物质更快地通过这种色谱柱^[1],故 10min 以后的峰形无甚差异。

废蜜与废蜜通过滤膜的滤液峰形变化在 7 与 7.5min 与糖浆及其滤液相似,即随着滤膜孔径减小,差异变大,见图 6。但在 9min 时的峰形差异不甚明显。

2.3.2 紫外光谱仪的分析结果 表 1 为紫外光谱仪分析的糖浆、废蜜及其滤液的测定结果(平均值)。

表 1 紫外光谱仪测定结果(ICUMSA 单位)

滤膜型号	操作温度 57℃ 糖浆 10045			操作温度 78℃ 糖浆 12973			操作温度 77℃ 废蜜 1330325		
	滤液	Δ (糖浆-滤液)	$\Delta\%$	滤液	Δ (糖浆-滤液)	$\Delta\%$	废蜜滤液	Δ (废蜜-滤液)	$\Delta\%$
GR40PP	9665	380	4	11753	1220	9	1118100	212225	16
GR51PP	9765	280	3	11920	1053	8	1170950	159375	12
GR60PP	9263	782	8	11553	1420	11	1074425	255900	19
GR61PP	8398	1547	16	11097	1876	14	1091550	238775	18
GR81PP	4430	5615	56	6850	6123	47	932900	397425	30
GR91PP	5290	4775	47	9243	3730	29	1014900	315425	24

从表中可以看到,滤液与物料相比,其国际色值单位的减少,除滤膜 GR81PP 以外,均随滤膜孔径的减小而增大,无论是糖浆或废蜜,色值减少百分数从百分之几至百分之五十以上。GR81PP 滤膜除色效果最好,糖浆在 57℃ 操作时,平均色值减少 56%(操作时间 6h),78℃ 时平均减少 47%(操作时间 3h)。用废蜜在 77℃ 操作时,平均减少 30%(操作时间 5h)。GR40PP 与 GR51PP 型滤膜的色素去除率在同一水平上。

表 2 为在相同操作时间(3h),在不同的温度下(57℃ 与 78℃),通过同一类型滤膜的糖浆滤液色值的比较。

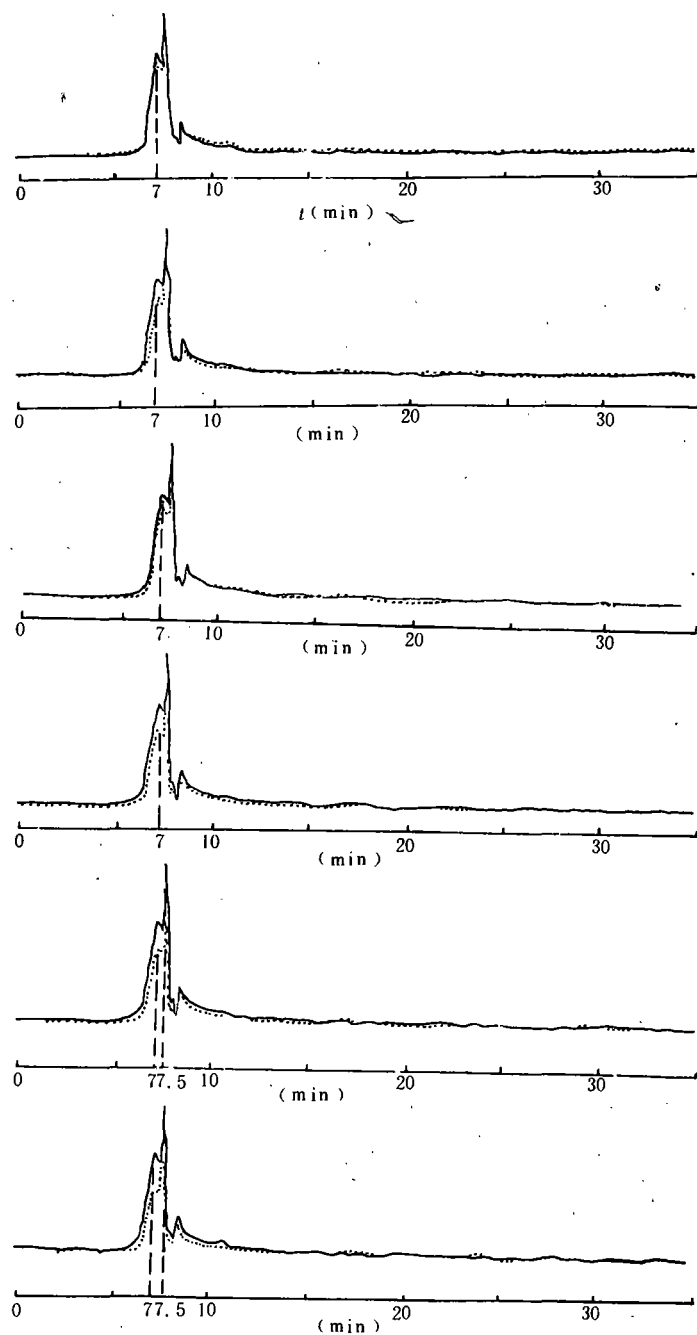


图 6 废蜜与滤液的峰形变化(350nm)

滤液通过滤膜(自上而下):GR40PP,GR51PP,GR60PP,GR61PP,GR81PP,GR91PP

表 2 不同温度时滤液平均色值(ICUMSA)比较

温度(℃)	糖浆	滤 液					
		GR40PP	GR51PP	GR60PP	GR61PP	GR81PP	GR91PP
57*	9883	9477	9720	9280	8313	4383	5163
78**	12973	11753	11920	11553	11097	6850	9243
$\Delta(*-*)$	3090	2276	2200	2273	2784	2467	4080
$\Delta\%$	14	11	10	11	14	22	28

操作时间均为 3h

从表 2 可以看到,同类型滤膜处理糖浆,较低的操作温度(57℃)比较高温(78℃)得到的滤液的色值低 10%—28%。操作过程的糖浆色值前者也比后者低 14%。换言之,采用超滤法分离色素可在较低温度下进行,从而得到较低色值的糖品。

以上结果说明,用超滤法分离糖浆色素是可行的、有效的。

2.4 操作过程中糖浆与废蜜的色素变化

用高压液相色谱仪测定比较不同试验期的糖浆,其峰形有所差异。图 7 为 40℃ 与 78℃ 操作温度时,1h 的糖浆与 3h 的比较。可以看到,在 40℃ 时(上),1h 糖浆在约 8min 时的出峰,在 3h 时已经消失。而在 78℃ 时(下),不但 8min 时的峰形变化与 40℃ 时相似,而且约 10min 时的峰形 3h 比 1h 的糖浆更宽。

废蜜在 40℃ 时 1h 与 3h 峰形无甚变化,见图 8。但在 77℃ 时,5h 的废蜜在约 7min 时的峰形比 1h 时略高。

操作期间糖品色素的这些变化,可能是某些色素分解了,某些新色素产生了。温度高,变化大。

2.5 糖浆及其滤液的锤度和糖分的比较

如上所述,用超滤法能将糖浆中的高分子色素进行有效的分离,这种分离对糖浆浓度与糖分有何影响? 为此测定了 57℃ 操作温度时部分糖浆与滤液的锤度与糖分,见表 3。

从表 3 可以看到,滤液的锤度与糖分均比糖浆略低,分别为 1.1%—2.3% 及 0.7%—5.6%,但纯度有升有降。糖分下降幅度与日本学者 Masakuni Tako 等用醋酸纤维滤膜超滤糖浆所得的结果相近^[5]。在所试验的 6 种滤膜中,通过 GR81PP 膜的滤液下降最大,锤度与糖分下降了 2.3% 与 5.6%,纯度下降了 2.6%,但如前所述,这种膜去色率也最大。滤液锤度的减少可能是糖浆中某些高分

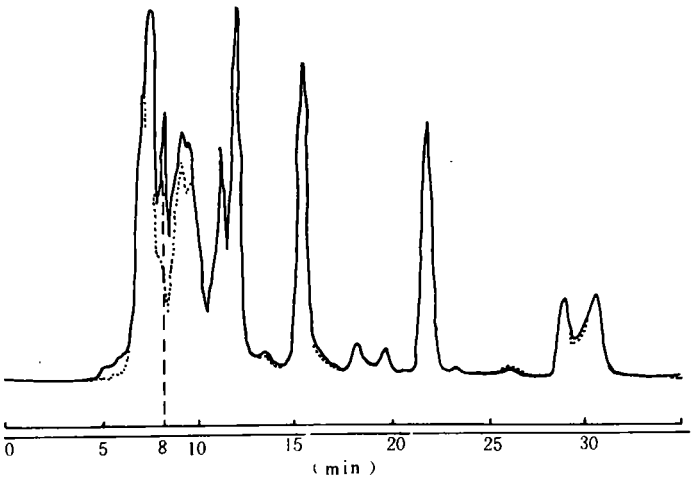


图 7 不同试验期糖浆的峰形(280nm)
上:40℃时,1h-实线,3h-虚线
下:78℃时,1h-实线,5h-虚线

子量的物质也随着高分子色素的去除而去除。由于糖分分析采用的是一次旋光法，一些可能

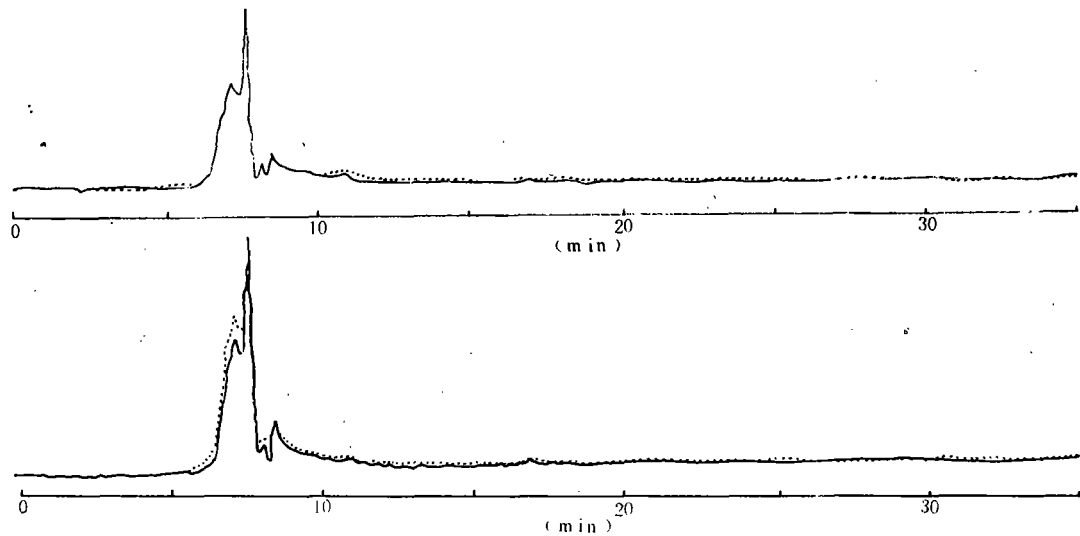


图 8 废蜜的峰形(350nm)

上:40℃时,1h-实线,3h-虚线
下:78℃时,1h-实线,5h-虚线

具有转光性能的高分子量的成分的去除也会导致糖分的下降。此外,诸如蛋白质、多糖等某些胶体物质沉积在滤膜表面^[5],也是引起滤液成分变化的原因之一,对此尚需深入研究。

表 3 57℃时糖浆与滤液的糖分、锤度、纯度比较

滤膜型号	锤 度(°Bx)				糖 分(%)				纯 度(%)		
	糖浆	滤液	Δ	Δ%	糖浆	滤液	Δ	Δ%	糖浆	滤液	Δ
GR40PP	30.31	29.84	0.47	1.6	27.90	27.70	0.20	0.7	92.05	92.83	0.78
GR51PP	30.31	29.97	0.34	1.1							
GR60PP	30.31	29.91	0.40	1.3	27.70	26.80	0.90	3.3	91.4	89.6	-1.8
GR61PP	30.31	29.94	0.37	1.2							
GR81PP	30.31	29.63	0.68	2.3	23.90	22.60	1.30	5.6	78.9	76.3	-2.6
GR91PP	30.31	29.77	0.54	1.8							

* 操作时间为 6h

3 结 论

- a. 稀释糖浆与废蜜通过超滤膜的流率随分离分子量(孔径)的减小而减小,随着操作时间的延长而减少。操作温度越高,流率也越大;但下降也越快。通过废蜜的流率比糖浆小得多。
- b. 糖浆色素的色谱峰与合成色素中的葡萄糖和果糖的碱性降解产物吻合较好;废蜜色素峰与葡萄糖和果糖的碱性降解物以及碱性类黑素这两种合成色素较为接近。由于废蜜色素成分的复杂性,尚需进一步研究定性。

c. 用高压液相色谱比较糖浆及其超滤滤液色素峰形显示,后者与前者相比,在7、7.5和9min出峰峰形随着滤液通过滤膜孔径的减小而趋小。废蜜及其滤液的峰形差异,除9min外也相似于糖浆及其滤液。

d. 紫外光谱仪测定国际色值单位(ICUMSA)结果显示,GR81PP滤膜除色效果最好,糖浆滤液57℃试验时,色值减少56%,废蜜77℃试验时减少了30%,但其流率最小。其它类型滤膜随孔径减小,去色率增大。超滤去色是可行的、有效的,并可在较低温度下进行,从而获得低色值的糖浆。

e. 糖浆中的色素成分在试验期是变化的,温度高时变化大。

f. 与糖浆相比,超滤滤液的锤度糖度略有下降,幅度在3%以下;对此需作进一步研究。

g. 由于糖浆通过超滤滤膜的流率尚小,故在生产上实际应用超滤法脱色尚有一定距离。

致 谢

本研究承丹麦糖业公司研究所(DDS-DT)提供设备、仪器和原料;由该所项目专家 Mr. John Jensen 指导, Ms. Annelise M. S., Miss Hanne Kroyer 与 Miss Maibritt M. 协助部分操作与测定,谨致衷心感谢。

附录:合成色素的制备方法^[1]

酸性类黑素

取72g葡萄糖和30g甘氨酸放入60ml水中,在50℃恒温72h后稀释至500ml。

碱性类黑素

制备方法同酸性类黑素,但恒温时加NaOH溶液使混合溶液保持pH11。

葡萄糖和果糖的碱性降解产物

取200ml浓度为20g/L葡萄糖或果糖溶液,调节pH至9.5,在回流下煮沸5h,制备时用NaOH溶液保持pH9.5。

焦糖

取180g蔗糖置于20ml水中,在105℃恒温66h。

参 考 文 献

- 1 Shore M. et al. Factors Affecting White Sugar Color. Sugar Technology Reviews, 1984; 12: 1-99
- 2 Margoret A. Clarke et al. Beet Sugar Colorant Recent Studies, To be presented at the International Sugar Conference, Irish Sugar Company, 1989; 5-8
- 3 Xavier Lancrenon et al. Recent Trends in the Use of Ion Exchange in the Sugar Industry, Sugar Technology Reviews. 1988; 24: 207-274
- 4 Kane A. S. et al. Concentration of Cane Juice by Reverse Osmosis. ISJ, 1987; 89: 221-225
- 5 Masakuni Tako et al. Permeability of Cane Juice in Ultrafiltration Membranes of Acrylic Vinyl Co-Polymer and Cellulose Acetate. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 1988; 35(2): 120-125

A Study on Colorants in Beet Sugar by Ultrafiltration

Xie Zixiang

(Dept. of Food Sci. and Eng.)

Abstract This test is done in separation of colorants with high molecule weight in thick juice and molasses by ultrafiltration. Colorants in permeate, feed and synthetic colorants are analysed and compared by HPLC, ICUMSA unit is determined by UV spectro-photometer and the results are discussed.

key words Colorant: Ultrafiltration: Beet sugar